

تأثير نوع العبوة على بعض الدلائل الكيميائية لزيت مخلفات اسماك الكارب *Cyprinus carpio* المستخلص بالأشعة تحت الحمراء

اثير عبد الامير عبد الجبار المطوري، صباح مالك حبيب الشطي*، أسعد رحمان سعيد الحلفي
قسم علوم الأغذية، كلية الزراعة، جامعة البصرة، البصرة، العراق.
البريد الإلكتروني: sabahalshatty@yahoo.com

The Effect of Can Type on Some Chemical Evidences of Carp Fish *Cyprinus carpio* Wastes Oil Extracted by The Infrared Ray

Atheer A.A. Almtury, Sabah M.H. Al-Shatty*, Asaad R.S. Al-Hilphy

Food Sciences Department, Faculty of Agriculture, Basrah University, Basrah, Iraq.

الملخص

استخلص زيت مخلفات سمك الكارب الاعتيادي (*Cyprinus carpio*) بواسطة جهاز يعمل بالأشعة تحت الحمراء والمصنع محليا واستخدام هذه التقنية يعتبر لأول مرة على النطاق المحلي إذ لا توجد دراسات سابقة قبلها. وقد تميز هذا الجهاز بكونه اقتصاديا في استهلاكه للطاقة الكهربائية إذ يستهلك قدرة مقدارها 130-250 واط. كما أن الهدف من هذه الدراسة هو معرفة تأثير نوع العبوة (شفافة، معتممة) على بعض الدلائل الكيميائية للنوعية وهي (رقم البيروكسيد PV، نسبة الاحماض الدهنية الحرة FFA وقيمة حامض الثايوباريتيورك TBA) لزيت مخلفات الأسماك المستخلص بتقنية الأشعة تحت الحمراء والمخفوظ بعبوات عند درجة حرارة الغرفة (28-32°م). اظهرت النتائج ان اعلى قيم لرقم البيروكسيد، الاحماض الدهنية الحرة، وحامض الثايوباريتيورك هي 16.5، 5.30 مليمكافئ/كجم زيت، 0.94 %، و 0.66 %؛ و 22.05، 11.17 مجم مالونديهايد/كجم زيت للعبوتين (شفافة، معتممة) على التوالي بعد مرور 45 يوم من التخزين. وأن قيم الثوابت في فترة التخزين لمدة 30 يوم للعبوة المعتممة تعتبر مقبولة إذ بلغت قيمة البيروكسيد 3.55 مليمكافئ/كجم زيت والأحماض الدهنية الحرة، وحامض الثايوباريتيورك بلغت 0.43 %، و 9.63 مجم مالونديهايد /كجم زيت وعلى العكس منها بالنسبة للعبوات الشفافة، اما في فترة التخزين 45 يوم فتعتبر تالفة لارتفاع قيم تلك الدلائل الكيميائية. اظهرت نتائج التحليل الإحصائي وجود فروق معنوية ($p < 0.05$) لفترة الحزن ونوع العبوة والتداخل بين فترة الحزن ونوع العبوة لكل من PV، FFA، TBA.

الكلمات الدالة: الأشعة تحت الحمراء، FFA، PV، TBA، زيوت الأسماك، الثابتة.

Abstract

Carp fish wastes oil *Cyprinus carpio* was extracted by using a locally manufactured infrared ray apparatus. This technology was used for the first time in the local area and there are no prior studies before it. This apparatus was economical in power consumption (130-250 W). The aim of this study was to use can type (transparent and dark) and study its effect on some chemical indices of quality which are PV, FFA, and TBA for Carp fish wastes oil extracted and stored with cans at a temperature of 28-32°C.

The results showed that the highest value of PV, FFA, and TBA are 16.5 and 5.3 meq/kg oil; 0.94% and 0.66%; 22.05 and 11.17 mg malonadehyde/kg oil for dark and transparent cans

respectively after 45 days of storage. The constant values at 30 days of dark can be accepted because of the values of PV, FFA, and TBA were 3.55 meq/kg oil, 0.43%, and 9.63 mg malonaldehyde/kg oil respectively. On the contrary, the storage time of 45 days was regarded as damaged due to the rise of chemical indices values. The results of statistical analysis showed that the storage time, can type, and the interference between them in the values of PV, FFA, and TBA was significant ($p < 0.05$).

Keywords: Infrared ray, PV, FFA, TBA, Fish Oils, Stability.

1. المقدمة

تعد زيوت الاسماك مصدرا غنيا بمركبات الليبيدات الطبيعية الفعالة حيويًا وان مكونات تلك الليبيدات تستخدم تجاريا في مجال الصيدلة ومكملات صحية للإنسان وفي معامل الاغذية. (الطائي، 1987؛ Ghaly *et al.*, 2013؛ Kim, 2014). وتعتبر الاسماك موادًا غذائية مهمة للحمية لأنها تحتوي على احماض دهنية غير مشبعة ولها تأثيرات وقائية وعلاجية لأمراض القلب والاورعية الدموية واضطرابات المناعة الذاتية وانواع مختلفة من الالتهابات (Weaver and Holub, 1988) وانواع السرطان وتأثيرها في النمو العصبي للرضع (Conner, 1997) ويعد تناول الاسماك او زيوتها المصنعة على شكل كبسولات من الامور المهمة جدا للحد من الكثير من الأمراض.

ان محتوى الزيت في مخلفات الاسماك يتراوح بين 1.4-40.1% (Babbit, 1990). زيت السمك من افضل المصادر للأحماض الدهنية الاساسية (الوميغا-3) (الرقيعي، 2011) والتي تعد من اكثر مضادات الالتهاب فعالية واقلها استعمالا وليس لها تأثيرات جانبية سلبية مقارنة بالأدوية الكيميائية التي قد تكون قاتلة (Maroon and Bost, 2006). ويحتوي زيت السمك على اثنين من الاحماض الدهنية المتعددة غير المشبعة والتي تسمى EPA, DHA او ما يسمى بأحماض اوميغا 3 الدهنية (Ghaly *et al.*, 2013; Kim, 2014).

حصل تطور ملموس في تكنولوجيا الاسماك واستخدامها ووسائل حفظها وتصنيعها وقد رافق هذا التطور وجود مخلفات كثيرة قد تصل في بعض الاحيان إلى حوالي 50% من الانتاج (الطائي، 2005). ان مخلفات الاسماك تطرحها معامل تصنيع الاسماك في النفايات كونها عديمة الفائدة مثل الجلد والجذع والرأس والعظام والاحشاء، ولقد ازدادت بشكل كبير ولا توجد محاولات للاستفادة منها (Gildberg, 2001; and Kristinsson and Rasco, 2000). ذكر Rustad (2003) ان حوالي 20 مليون طن والذي يعادل 25% من الانتاج الكلي للأسماك يتم تجاهله كناتج عرضي او مخلفات، ان هذه المخلفات تسبب تلوثا للبيئة في حين يمكن ان تكون هذه المخلفات مصدرا للإنزيمات والدهون (Arnesen and Gildberg, 2007; Bhaskar *et al.*, 2007; and Gildberg, 2001).

درس جاسم وآخرون (1995) تأثير نوع العبوة ودرجة الحرارة على خواص الدهون والزيوت النباتية. اما (Boran *et al.*, 2006) فقد درس التغيرات في جودة زيوت الاسماك عند اختلاف درجة حرارة الخزن والوقت، كما بينت دراسة (Suseno *et al.*, 2017) حول تأثير درجات حرارة خزن مختلفة على ثباتية زيت سمك السردين (*Sardinella sp.*)، بالإضافة الى الدراسة التي قام بها Kelleher (2001) حول خصائص وثباتية الخزن لأسماك المحيط الاطلسي. كذلك اجري Ukekpe *et al.*, (2014) تقييم لنسبة التزنخ في زيوت بعض الاسماك النيجيرية. استخدمت الاشعة تحت الحمراء IR والتي

هي عبارة عن موجات كهرومغناطيسية يتراوح طولها الموجي بين 0.75 الى 1000 ميكرومتر (Sakai and Hanzawa, 1994) وهي تؤدي الى تحسين نوعية المنتج المعامل بما (Pan and Atungulu, 2011) وقد استخدمت في هذه الدراسة على نطاق محلي في تصنيع جهاز لاستخلاص الزيت يعمل بهذه التقنية وله فوائد متعددة ومن فوائد التسخين بالأشعة تحت الحمراء مقارنة بالتسخين التقليدي هي معامل الانتقال الحراري العالي، زمن التسخين بالأشعة تحت الحمراء قليل، تكاليف الطاقة اقل، يعتبر الهواء شفاف للأشعة تحت الحمراء، كما يمكن ان تتم العملية الحرارية عند درجة حرارة الهواء الجوي، حجم المعدات التي تعمل بالأشعة تحت الحمراء صغير والسيطرة على العوامل فيها بدرجة عالية. (Nowak and Lewicki, 2004; الحلفي, 2017). وقد استخدمت الاشعة تحت الحمراء في تجفيف وتحميص الاغذية (Skjöldebrand, 2001; Schenker, 2015; and Riadh *et al.*, 2015; Pawar and Pratape, 2015; *et al.*, 2002) ونظرا لعدم وجود دراسات علمية حول الصفات او الدلائل الكيميائية للزيت المستخلص بالأشعة تحت الحمراء المخزن بعبوات شفافة ومعتمة جاءت هذه الدراسة التي تهدف إلى بيان تأثير نوع العبوة (الشفافة والمعتمة) ومدة الخزن على بعض الدلائل الكيميائية (قيمة البيروكسيد، نسبة الاحماض الدهنية الحرة، قيمة حامض الثايوباريتوريك) للزيت المستخلص من مخلفات اسماك الكارب.

2. المواد وطرائق العمل

1.2. المخلفات

تم جمع مخلفات اسماك الكارب الاعتيادي (*Common Carp (Cyprinus carpio)*) وبقاياها من السوق المحلية للأسماك في البصرة القديمة ونقلت مباشرة في صندوق فلين مبرد الى مختبرات قسم علوم الاغذية، كلية الزراعة، جامعة البصرة وحال وصولها مباشرة اجريت عليها عملية الاستخلاص .

2.2. استخلاص الزيوت

تم استخلاص زيوت مخلفات اسماك الكارب بواسطة جهاز لاستخلاص الزيوت يعمل بالأشعة تحت الحمراء والمصنّع محليا من قبل المطوري (2018) الذي يتكون من مصدر للأشعة تحت الحمراء ويعمل بطول موجي 6 مايكرومتر اضافة الى ذلك اسطوانة استخلاص مثقبة ومروحة تقليب ومروحة لتحريك الهواء (الشكلين 1 و 2).

3.2. الاختبارات الكيميائية

استعملت طرق التحليل الكيميائية المعتمدة من قبل AOAC كما وردت في (Egan *et al.*, 1988) لتقدير بعض الدلائل الكيميائية للنوعية والتي هي:

1.3.2. قيمة البيروكسيد

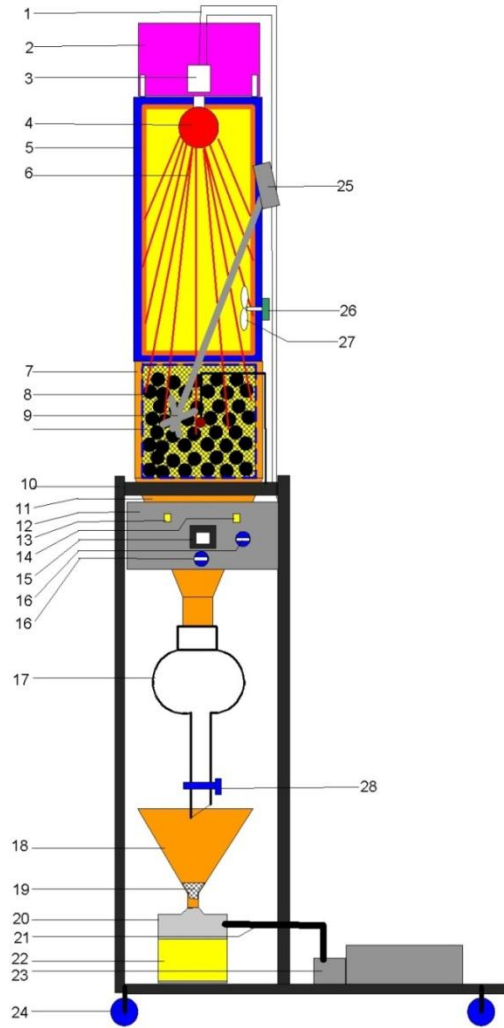
قدرت قيمة البيروكسيد بالطريقة اليودية والتي تعتمد على الارتباطات البيروكسيدية والتي تزيل اليود من يوديد البوتاسيوم وعبر عن النتائج بوحدّة (مكافئ بيروكسيد/كجم زيت) وتتلخص الطريقة هذه بوزن 1 جم من زيت مخلفات السمك ويذوب في مزيج

مكون من 10 مل كلوروفورم و10 مل من حامض الخليك الثلجي و1 مل من يوديد البوتاسيوم المحضر بإذابة 1 جم من يوديد البوتاسيوم في 1.3 مل ماء مقطر، ترك المزيج في مكان مظلم لمدة 15 دقيقة ويضاف 10 مل من الماء المقطر ورج لحين تكون اللون الاصفر، اضيف 1 مل من دليل النشأ المحضر بإضافة 1 جم من النشأ في 100 مل من الماء المقطر لحين اختفاء اللون، تمت المعايرة باستعمال ثيوسلفات الصوديوم 0.01 عياري وحسبت قيم الرقم البيروكسيدي حسب المعادلة (1):

$$\text{Peroxide Value} = \text{ml thiosulfate sodium} \times N \times 1000 / \text{g sample} \dots\dots\dots (1)$$



شكل 1. جهاز استخلاص زيوت مخلفات الاسماك يعمل بالأشعة تحت الحمراء مصنع محليا.



شكل 2. مخطط هندسي لمكونات جهاز استخلاص زيت مخلفات الاسماك بالأشعة تحت الحمراء.

1. اسلاك كهربائية، 2. غطاء، 3. ماسك المصباح، 4. مصباح الاشعة تحت الحمراء، 5. اسطوانة، 6. الاشعاع، 7. اسطوانة الاستخلاص، 8. المخلفات، 9. خلط، 10. هيكل، 11. قمع، 12. لوحة السيطرة، 13. مصباح تشغيل مصباح الاشعة تحت الحمراء، 14. مصباح تشغيل المضخة، 15. مفتاح تشغيل المضخة، 16. مفتاح تشغيل الاشعة والمروحة والخلط، 17. قمع فصل الزيت، 18. قمع الترشيح (التصفية)، 19. قطن، 20. حاوية تجميع الزيت، 21. انبوب التفريغ، 22. الزيت، 23. مضخة تفريغ، 24. اطارات، 25. محرك الخلط، 26. محرك المروحة، 27. المروحة، 28. صمام.

2.3.2. تقدير محتوى الاحماض الدهنية الحرة FFA

قدر محتوى الاحماض الدهنية الحرة FFA من مزج عينة الزيت مع الايثانول المتعادل ثم المعايرة مع 0.1 عياري هيدروكسيد الصوديوم . وتم احتساب قيمة الاحماض الدهنية الحرة على اساس حامض الأوليك % . وتتلخص الطريقة هذه بمزج 25 مل من مذيب داي اثيل ايثر مع 25 مل من كحول الايثانول و 1 مل من محلول الفينونفثالين 1% المحضر بإذابة (1 جم في 100 مل من كحول الايثانول)، تمت معادلة المزيج السابق بدقة بواسطة محلول قاعدي 0.1 عياري NaOH، اذيب من 1-10 جم من

زيت السمك في هذا المزيج المتعادل، سحق المزيج مع محلول NaOH ذو عيارية 0.1 حتى ظهور اللون الوردي والذي يبقى لمدة 15 ثانية. حسب الرقم الحامضي حسب المعادلة (2):

$$\text{Acid Value} = \text{ml NaOH } 0.1 \text{ N} \times 5.61 / \text{G sample} \quad \dots\dots\dots (2)$$

كمية الأحماض الدهنية الحرة (FFA%) = الرقم الحامضي / 2

3.3.2. قيمة حامض الثايوباربيتوريك TBA

قدر رقم حامض الثايوباربيتوريك TBA كدليل لمدى تطور الاكسدة التزنخية. وتتلخص طريقة التقدير بمزج 10 جم من زيت السمك مع 50 مل ماء مقطر في دورق سعته 250 مل ثم اضيف 47.5 مل ماء مقطر، اضيف 2.5 مل من 4 عياري حامض HCl لوصول الاس الهيدروجيني pH الى 1.5 واضيفت كمية قليلة من الكرات الزجاجية لعدم حدوث رغوة، سخن الدورق باستخدام مسخن كهربائي وجمع 50 مل من الراشح، سحب 5 مل من الراشح ووضع في انابيب زجاجية، اضيف 5 مل من كاشف TBA المحضر بإذابة (0.2883 جم/100 مل من 90 % حامض الخليك الثلجي) بعدها اغلقت الانابيب وسخت مع التحريك في ماء مغلي بُردت الانابيب في التلاجة، حضر البلانك بنفس الطريقة ولكن باستعمال 5 مل من الماء المقطر مع 5 مل من الكاشف، قيس الامتصاصية على طول موجي 538 نانوميتر. وعبر عن القيمة (بمجم الموالديهايد/كجم زيت). وحسبت قيمة حامض الثايوباربيتوريك من القانون التالي (TBA=7.8*Absorption) حيث قيس الامتصاصية على طول موجي 538 نانومتر (Egan et al., 1988).

4.2. التحليل الاحصائي

أجريت تجربة عاملية بتصميم القطاعات العشوائية الكاملة 4x2 Complete Randomized Design (CRD) اربعة فترات خزنية هي (0، 15، 30، 45) يوم وعبوتين (شفافة، معتمة) زجاجية واستخدم اختبار اقل فرق معنوي المعدل RLSD عند مستوى معنوية (p<0.05) للمقارنة بين متوسطات المعاملات وحللت البيانات احصائيا باستخدام البرنامج الاحصائي الجاهز 2017 SPSS.

3. النتائج والمناقشة

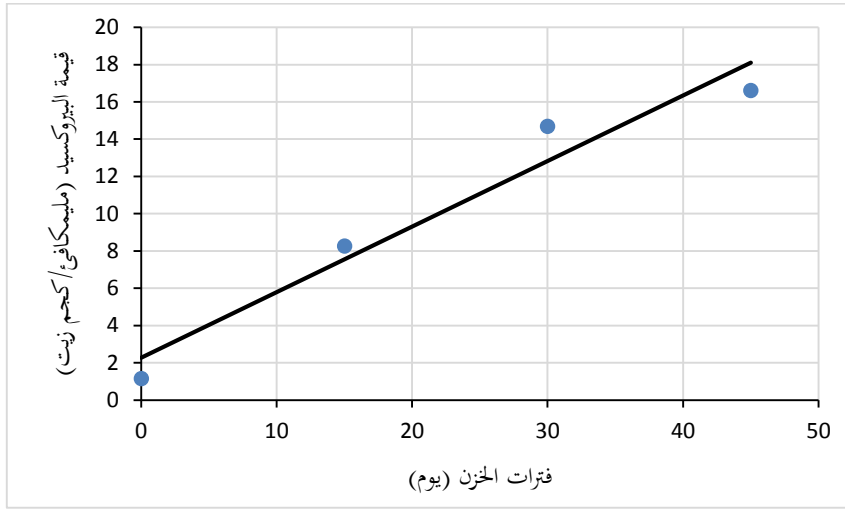
1.3. قيمة البيروكسيد

ان قيمة البيروكسيد (ممكافئ/كجم زيت) المقدرة تشير الى نوعية الزيت المستخلص من الاحشاء الداخلية لأسماك الكارب خلال فترة الحزن اذ انها تشير الى مدى بداية الاكسدة التزنخية الاولية، بينت النتائج في شكل (3) ان قيمة البيروكسيد قد ازدادت معنويا (p<0.05) مع زيادة فترات الحزن لزيت مخلفات الاسماك، فعند زيادة فترة الحزن من 0 الى 45 يوما ازدادت قيمة البيروكسيد من 1.343 الى 10.9 ممكافئ/كجم زيت وهذا يعود الى حدوث اكسدة لزيت مخلفات الاسماك وتكون البيروكسيد الذي بدوره

يتأثر بفعل الحرارة أثناء الخزن (Suseno *et al.*, 2017) واتفقت النتائج مع ما توصلت له دراسة (Pak (2005)، اذ بينت الدراسة ان قيمة البيروكسيد بلغت 14 مكافئ/كجم زيت خلال 42 يوم من الخزن. تبين من النتائج المستخلصة ان العلاقة خطية بين قيمة البيروكسيد وفترات الخزن وبمعامل ارتباط 0.9795 وفق المعادلة (3):

$$PV = 0.2175t + 0.7676 \quad \dots\dots\dots (3)$$

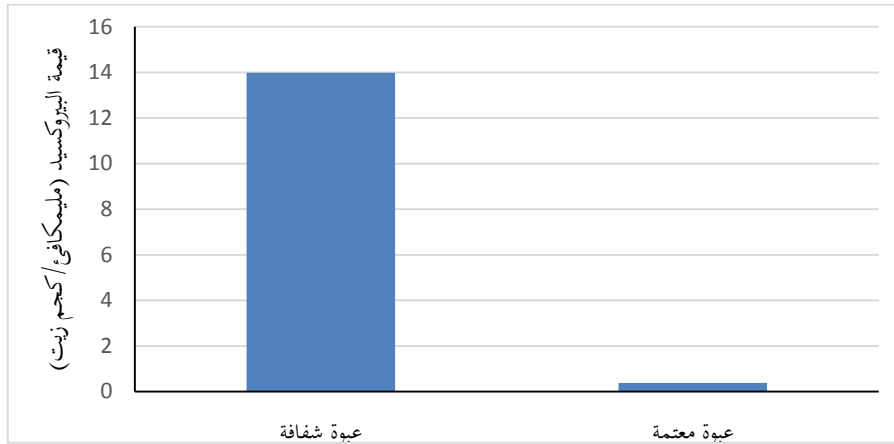
حيث أن، PV: قيمة البيروكسيد و t: تمثل مدة الخزن.



شكل 3. تأثير فترات خزن زيت مخلفات الاسماك على قيمة البيروكسيد.

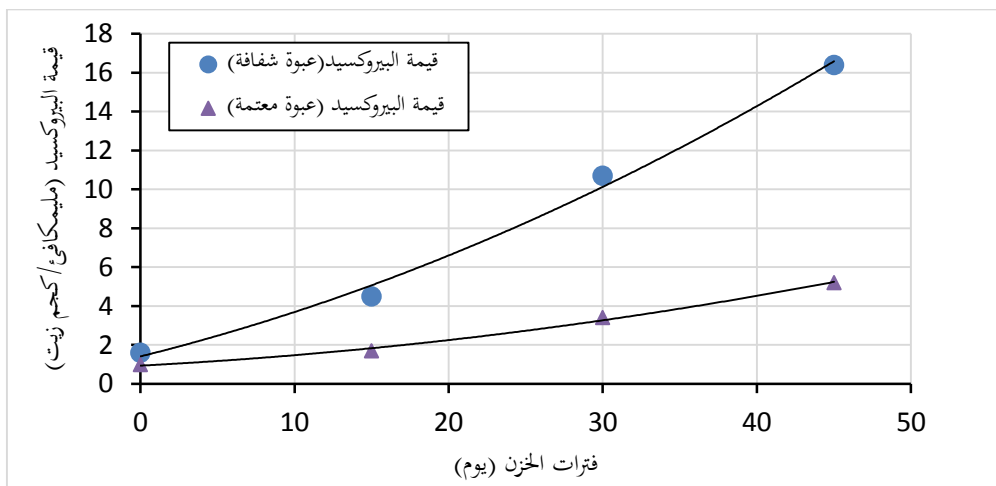
بينت النتائج في الشكل (4) ان لنوع العبوة كان له تأثيرا معنويا ($p < 0.05$) في قيمة البيروكسيد للزيت المستخلص من مخلفات الاسماك اذ كانت قيمته في العبوة الشفافة 8.314 مكافئ/كجم زيت وهي اعلى منها في العبوة المعتمة الذي بلغ 2.909 مكافئ/كجم زيت، وهذا يعود الى ان العبوة الشفافة تكون معرضة الى الضوء والذي بدوره يعزز من تأثير الاكسدة من خلال الاكسدة الضوئية (Hamilton, 1994). هذه النتائج كانت اعلى مما توصلت له (Aidos (2002 التي بينت ان قيمة البيروكسيد كانت 3 مكافئ/كجم زيت وان سبب انخفاض هذه القيمة يعود الى توقف سريع للهيدروبيروكسيدات خلال خطوة الحرارة .

بالنسبة للتداخل بين فترة الخزن ونوع العبوة فقد اظهرت النتائج في الشكل (5) ان التداخل بين الفترات الخزنية ونوع العبوة كان معنويا ($p < 0.05$). إن قيمة البيروكسيد قد ازدادت معنويا ($p < 0.05$) مع زيادة فترة الخزن للزيت المخزن في عبوة شفافة ومعتمة، اذ وجد ان اعلى قيمة PV للزيت المخزن في عبوة شفافة هي 16.5 مكافئ/كجم زيت خلال فترة الخزن (45) يوم وأدنى قيمة PV كانت 1.7 مكافئ/كجم زيت للزيت المخزن في العبوة الشفافة خلال فترة الخزن (0) يوم.



شكل 4. تأثير نوع العبوة على معدل قيمة البيروكسيد لزيت مخلفات الاسماك.

اما بالنسبة للزيت المخزن في عبوة معتمة فكانت اعلى قيمة PV هي 5.3 ممكافئ/كجم زيت وادنى قيمة هي 0.97 ممكافئ/كجم زيت وبصورة عامة لوحظ ان قيمة البيروكسيد قد ارتفعت في كلا العبوتين خلال فترة الخزن وان سبب هذه الزيادة هي اكسدة دهون الاسماك التي تمتاز باحتوائها على نسبة عالية من الاحماض الدهنية غير المشبعة والتي تكون مهينة بدرجة كبيرة لعملية الاكسدة (Haard,1992)، وجاءت هذه النتائج بدرجة اقل مما توصلت له (Aidos 2002) اذ اوضحت انه لم تحصل زيادة معنوية في الزيت المخزن تحت الظلام وبقاء الرقم البيروكسيدي منخفضاً خلال فترة الخزن.



شكل 5. تأثير التداخل بين نوع العبوة وفترات الخزن على قيمة البيروكسيد لزيت مخلفات الاسماك.

توصلت الدراسة الحالية الى العلاقة بين قيمة البيروكسيد والفترات الخزنية كانت متمثلة بالمعادلة من الدرجة الثانية وبمعامل ارتباط مقداره 0.9954 و 0.9964 للعبوة الشفافة والمعتمة على التوالي وكما مبين في المعادلتين (4، 5) على التوالي:

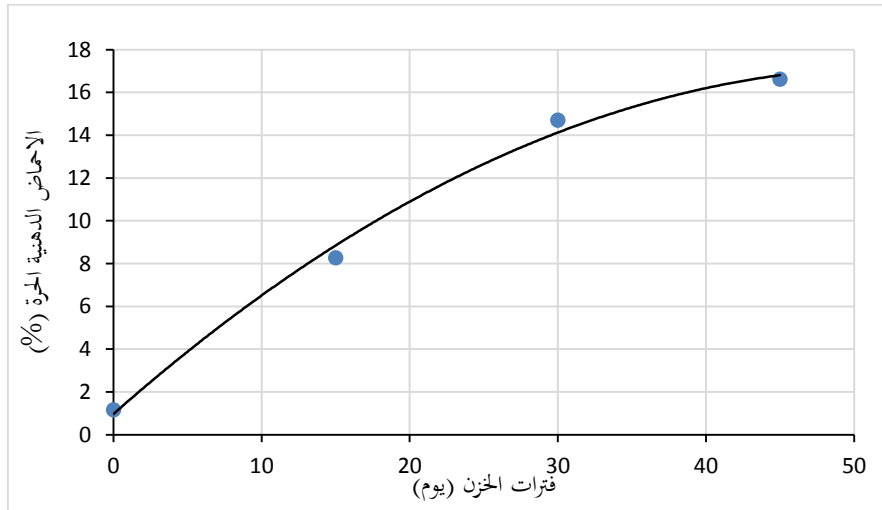
$$PV_{Transparent} = 0.0031t^2 + 0.1973t + 1.41 \quad \dots \dots \dots (4)$$

$$PV_{Darken} = 0.0012t^2 + 0.0417t + 0.936 \quad \dots\dots\dots (5)$$

حيث أن، t : فترة الخزن (يوم)، PV: قيمة البيروكسيد (ممكافي/كجم زيت).

2.3. الاحماض الدهنية الحرة

ان نسبة الاحماض الدهنية الحرة (%) المقدرة تشير الى نوعية الزيت المستخلص من الاحشاء الداخلية لأسماك الكارب خلال فترة الخزن، وبينت النتائج في الشكل (6) ان نسبة الاحماض الدهنية الحرة قد ازدادت معنوياً ($p < 0.05$) مع زيادة فترات الخزن لزيت مخلفات الاسماك، فعند زيادة فترة الخزن ما بين (0-45) يوم ازدادت نسبة الاحماض الدهنية الحرة من 0.18% الى 0.80% وهذا يعود الى زيادة تحلل الزيت بفعل نشاط انزيم اللايباز والرطوبة الى احماض دهنية حرة (Rossell, 1994) وجاءت هذه النتائج اقل مما توصل له دراسة اجريت على زيت سمك الجري المنقى والمخزن على درجة حرارة 40م لمدة 30 يوم حيث كانت نسبة الاحماض الدهنية الحرة 2.32% (Kusharto et al., 2015).



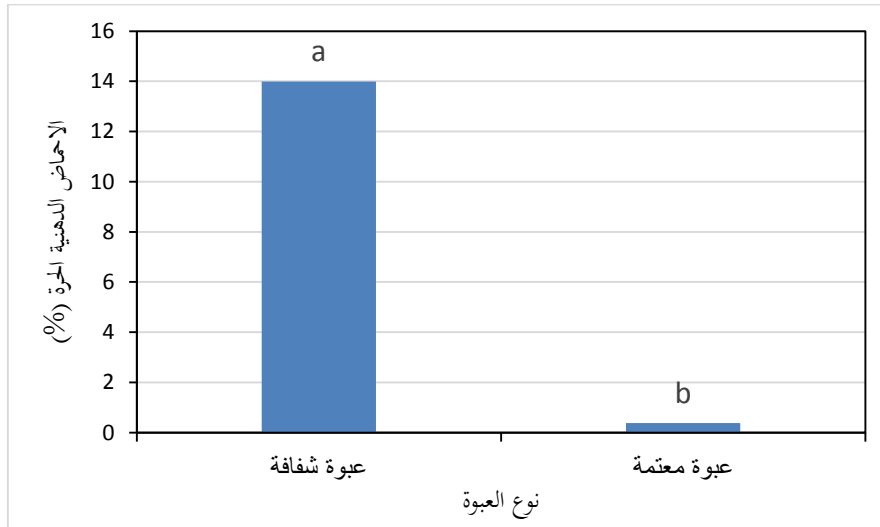
شكل 6. تأثير فترات خزن زيت مخلفات الاسماك على الاحماض الدهنية الحرة

كما بينت النتائج المتحصلة ان العلاقة غير خطية بين نسبة الاحماض الدهنية الحرة وفترات الخزن وبمعامل ارتباط مقداره 0.995 كما هو مبين بالمعادلة (6):

$$FFA = -0.0058t^2 + 0.6117t + 0.9707 \quad \dots\dots\dots (6)$$

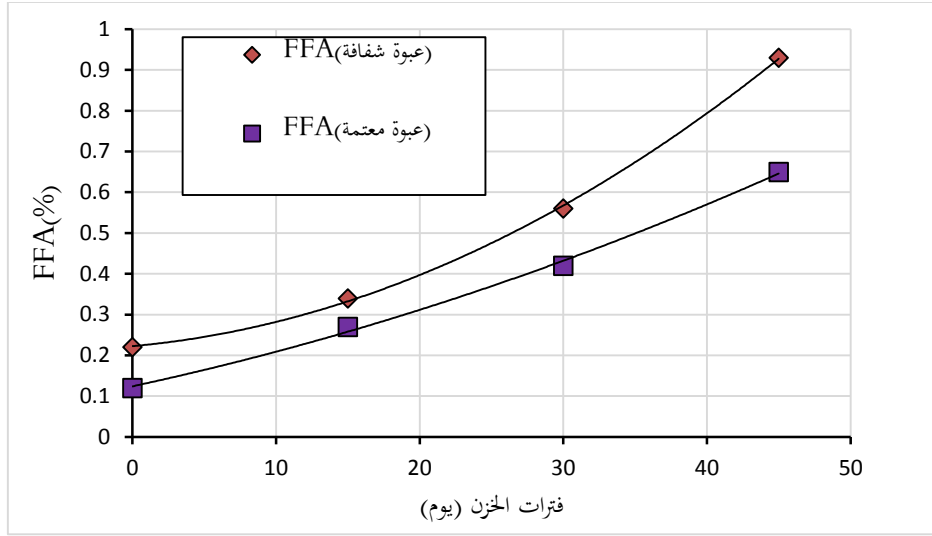
حيث أن، FFA: الاحماض الدهنية الحرة (%)، t : مدة الخزن (يوم).

بينت النتائج في الشكل (7) ان لنوع العبوة كان له تأثيراً معنوياً ($p < 0.05$) في نسبة الاحماض الدهنية الحرة للزيت المستخلص من مخلفات الاسماك اذ كانت نسبتها في العبوة الشفافة 0.52% وهي اعلى منها في العبوة المعتمة الذي بلغ 0.37%. وهذا يعود الى تعرض العبوة الشفافة الى الضوء الذي يطور من تأثير اكسدة الزيت عن طريق الاكسدة الضوئية (Hamilton,1994) وهذه النتائج كانت اقل مما توصلت له (Aidos (2002 عند دراستها لزيوت مخلفات اسماك الرنكة المملحة خلال فترة الخزن اذ بينت ان نسبة الاحماض الدهنية بلغت 2.9% خلال فترات الخزن تحت ظروف خزن مختلفة (التعرض للضوء، تحت ظروف معتمة ، درجة حرارة 50م°).



شكل 7. تأثير نوع العبوة على معدل نسبة الاحماض الدهنية الحرة لزيوت مخلفات الاسماك

بالنسبة للتداخل بين فترة الخزن ونوع العبوة فقد اظهرت النتائج في الشكل (8) ان التداخل بين الفترات الخزنية ونوع العبوة كان معنوياً ($p < 0.05$). ان نسبة الاحماض الدهنية الحرة قد ازدادت معنوياً ($p < 0.05$) مع زيادة فترة الخزن للزيت المخزن في عبوة شفافة ومعتمة. اظهرت النتائج ان اعلى نسبة للأحماض الدهنية الحرة للزيت المخزن في عبوة شفافة هي 0.94% خلال فترة الخزن 45 يوم وأدنى نسبة للأحماض الدهنية الحرة كانت 0.23% للزيت المخزن في عبوة شفافة خلال فترة الخزن 0 يوم. اما بالنسبة للزيت المخزن في عبوة معتمة فكانت اعلى نسبة 0.66% وادنى نسبة 0.13%، وان الاختلاف في نسبة الاحماض الدهنية الحرة FFA يعود الى الاختلاف في محتوى الزيت من الرطوبة والحديد وهما عاملان مهمان في تعجيل حصول التحلل المائي وتحرر الاحماض الدهنية الحرة (Aidos et al., 2001)، وكانت هذه النتائج اقل مما توصلت له (Aidos (2002 اذ اوضحت ان التحلل المائي المعنوي لم يكشف فعلياً خلال فترة الخزن تحت ظروف الخزن المختلفة (التعرض للضوء، تحت ظروف معتمة، درجة حرارة 50م°) حيث لم يحصل تغير معنوي خلال فترة الخزن .



شكل 8. تأثير التداخل بين نوع العبوة وفترات الخزن على الاحماض الدهنية الحرة لزيت مخلفات الاسماك

توصلت الدراسة الى اعتبار ان العلاقة بين نسبة FFA والفترات الخزن كانت متمثلة بالمعادلة من الدرجة الثانية وبمعامل ارتباط مقداره 0.995 و 0.997 للعبوة الشفافة والمعتمة على التوالي وكما مبين في المعادلتان (7، 8):

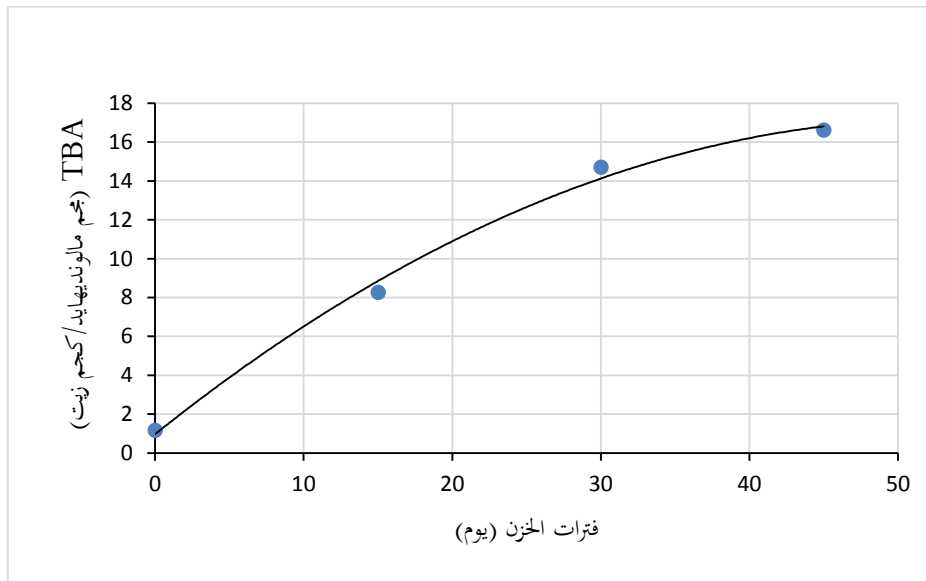
$$FFA_{Transparent} = 0.0003t^2 + 0.003t + 0.225 \quad \dots\dots\dots (7)$$

$$FFA_{Darken} = 9E - 05t^2 + 0.067t + 0.124 \quad \dots\dots\dots (8)$$

حيث FFA : الاحماض الدهنية الحرة (%)، t : مدة الخزن (يوم).

3.3. قيمة حامض الثايوباريتيوريك

ان قيمة حامض الثايوباريتيوريك (مجم مالونديهايد/كجم زيت) المقدرة تشير الى نوعية الزيت المستخلص من الاحشاء الداخلية لأسماك الكارب خلال فترة الخزن، بينت النتائج في الشكل (9) ان قيمة TBA قد ازدادت معنويا ($p < 0.05$) مع زيادة فترات الخزن لزيت مخلفات الاسماك، فعند زيادة فترة الخزن ما بين 0-45 يوم ازدادت قيمة TBA من 1.16 مجم مالونديهايد/كجم زيت الى 16.61 مجم مالونديهايد/كجم زيت وهذا يعود الى اكسدة الاحماض الدهنية الموجودة في الزيت وتحللها الى نواتج ثانوية مثل المألونديهايد (Martin et al., 1978) وكانت هذه النتائج اعلى مما توصل له (Ukekpe et al., 2014) عند دراسته تقدير قيمة حامض الثايوباريتيوريك لزيت خمسة انواع من الاسماك خلال فترة الخزن اذ بين ان قيمة TBA بلغت 10، 16، 12، 12، 12 مجم مالونديهايد/كجم زيت على التوالي.



شكل 9. تأثير فترات خزن زيت مخلفات الاسماك على قيمة حامض الثايوباريتيوريك (مجم مالونديهايد/كجم زيت).

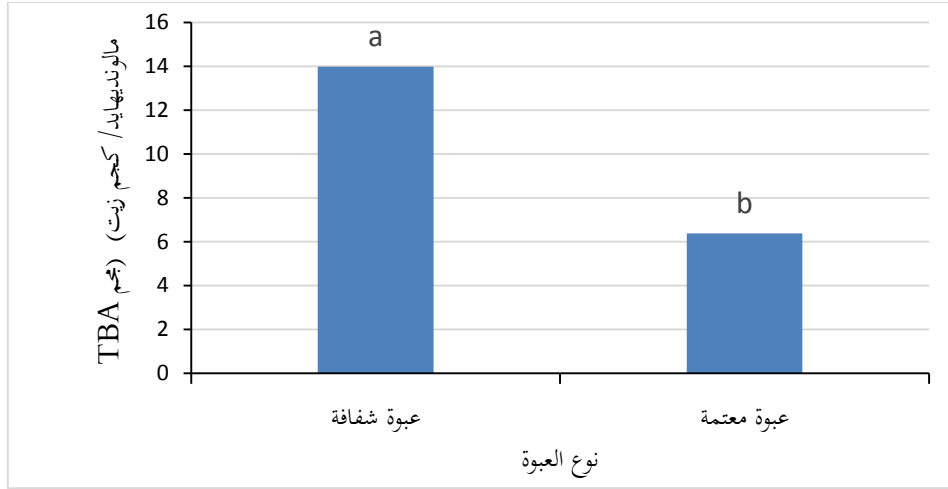
كما اسفرت نتائج الدراسة عن العلاقة بانها لاجتبية بين قيمة حامض الثايوباريتيوريك وفترات الخزن وبمعامل ارتباط 995.0 وكما مبين في المعادلة (9):

$$TBA = -0.0058t^2 + 0.6117t + 0.9707 \quad \dots\dots\dots (9)$$

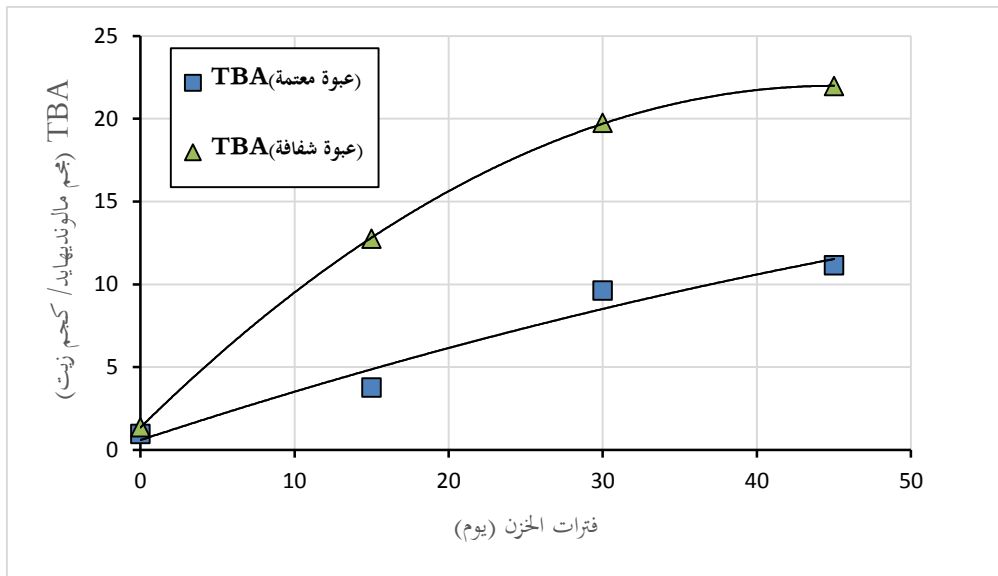
حيث أن، TBA : قيمة حامض الثايوباريتيوريك (مجم مالونديهايد/كجم زيت)، t : مدة الخزن (يوم).

بينت النتائج في الشكل (10) ان نوع العبوة كان له تأثيراً معنوياً ($P < 0.05$) في قيمة TBA للزيت المستخلص من مخلفات الاسماك اذ كانت قيمتها في العبوة الشفافة 13.98 مجم مالونديهايد/كجم زيت وهي اعلى منها في العبوة المعتمة التي بلغت 6.38 مجم مالونديهايد، وهذا يعود إلى تعرض العبوة الى الضوء والذي يسرع من حدوث الاكسدة الضوئية للدهون (Hamilton, 1994).

بالنسبة للتداخل بين فترة الخزن ونوع العبوة فقد اظهرت النتائج في الشكل (11) ان التداخل بين الفترات الخزنية ونوع العبوة كان معنوياً ($p < 0.05$)، حيث ان قيمة TBA قد ازدادت معنوياً ($p < 0.05$) مع زيادة فترة الخزن للزيت المخزن في عبوة شفافة ومعتمة، اذ وُجد ان اعلى قيمة TBA للزيت المخزن في عبوة شفافة هي 22.05 مجم مالونديهايد/كجم زيت خلال فترة الخزن (45) يوم، وأدنى قيمة TBA كانت 1.35 مجم مالونديهايد/كجم زيت. اما بالنسبة للزيت المخزن في عبوة معتمة فكانت اعلى قيمة TBA هي 11.17 مجم مالونديهايد/كجم زيت وأدنى قيمة 0.97 مجم مالونديهايد/كجم زيت.



شكل 10. تأثير نوع العبوة على معدل قيمة حامض الثايوباريتيوريك لزيت مخلفات الاسماك



شكل 11. تأثير التداخل بين نوع العبوة وفترات الخزن على قيمة حامض الثايوباريتيوريك لزيت مخلفات الاسماك

ان العلاقة بين قيمة حامض الثايوباريتيوريك والفترات الخزنية كانت متمثلة بالمعادلة من الدرجة الثانية وبمعامل ارتباط مقداره 0.9609 و 1 للعبوة الشفافة والمعتممة على التوالي وكما مبين في المعادلتان (10، 11):

$$TBA_{Transparent} = 0.0014t^2 + 0.3061t + 0.591 \quad \dots\dots\dots (10)$$

$$TBA_{Darken} = 0.0102t^2 + 0.9177t + 1.35 \quad \dots\dots\dots (11)$$

حيث أن، TBA : حامض الثايوباريتيوريك (مجم مالونديهايد/كجم زيت)، t : مدة الخزن (يوم).

4. الاستنتاج

خلصت الدراسة الحالية الى ان نوع العبوة المستخدمة في حفظ الزيوت السمكية تأثير كبير على نوعيتها فضلاً عن تأثير ظروف الحزن من درجة حرارة ورطوبة ومدة زمنية، اذ توصلت الدراسة إلى امكانية حفظ زيت الاسماك بعبوات معتمة لمدة 30 يوماً عند درجة حرارة الغرفة الاعتيادية (28-32) °م او في جو جاف وغير رطب دون ان يحصل هناك تدهور كبير في النوعية، وبقيت الزيوت مقبولة الصلاحية للاستهلاك، وتعد الدلائل الكيميائية للنوعية لكل من PV و FFA و TBA مؤشرات جيدة للدلالة على تدهور النوعية من عدمه.

المراجع

قائمة المراجع باللغة العربية

- الريعي، ابراهيم محمد (2011). الزيوت السمكية. العلوم والتقنية، 25(99): 4-7.
- الحلبي، أسعد رحمان (2017). هندسة تصنيع الاغذية بالأشعة تحت الحمراء. نور للنشر، شركة الخدمات الوطنية لتسويق الكتب المحدودة. مورشيوس.
- الطائي، منير عبود جاسم (1987). تكنولوجيا اللحوم والأسماك. مطبعة دار الكتب، جامعة البصرة، العراق.
- الطائي، منير عبود جاسم (2005). منتجات غذائية وصناعية ودوائية محضرة من الاسماك والروبيان ومخلفاتها. مجلة وادي الرافدين لعلوم البحار، 20 (1): 157-170.
- المطوري، أنير عبد الامير عبد الجبار (2018). تصميم جهاز لاستخلاص زيت مخلفات الاسماك يعمل بالأشعة تحت الحمراء ودراسة صفات وخواص الزيت الناتج. رسالة ماجستير، قسم علوم الاغذية، كلية الزراعة، جامعة البصرة.
- جاسم، منير عبود؛ جابر، ام البشر حميد وغضبان، امال كاظم (1995). دراسة تأثير نوع العبوة ودرجة الحرارة على خواص الدهن والزيت. المجلة العلمية لجامعة تكريت-العلوم الصرفة والزراعية، 2(1): 77-86.

قائمة المراجع باللغة الإنجليزية

- Aidos I. (2002). *Production of high-quality fish oil from herring byproducts*. Ph.D. Thesis, Wageningen University, The Netherlands.
- Aidos I., Padt A.V.D., Boom R.M., and Luten J.B. (2001). Upgrading of Maatejs herring byproduct: Production of crude fish oil. *J. Agric. Food Chem.*, 49(8): 3697-3704.
- Arnesen J.A., and Gildberg A. (2007). Extraction and characterization of gelatin from Atlantic salmon (*Salmo salar*) skin. *Bioresource Technology*, 98(1): 53-57.

- Babbit K.J. (1990). Intrinsic quality and species of north pacific fish in making profits out of seafood wastes. In: *Proceedings of the International Conference on Fish by Products*. Keller, S. (ed.), 25–27 April 1990. University of Alaska Sea Grant. Fairbanks, AK, USA, pp: 39–43.
- Bhaskar N., Sathisha A.D., Sachindra N.M., Sakhare P.Z., and Mahendrakar N.S. (2007). Effect of acid ensiling on the stability of visceral waste proteases of Indian major Carp *Labeo rohita*. *Journal of Aquatic Food Product Technology*, 16(1):73-86
- Boran G., Karacan H., and Boran M. (2006). Changes in quality of fish oils due to storage temperature and time. *Food Chemistry*, 98(4): 693–698 .
- Conner W.E. (1997). The beneficial effects of omega-3 fatty acids: Cardiovascular disease and neuro development. *Curr. Opin. Lipidol.*, 8(1): 1–3.
- Egan H., Kirk R.S., and Sawyer R. (1988). *Pearson's chemical analysis of foods*. 8th ed., Longman Scientific Technical. The Bath Press, UK.
- Ghaly A.E., Ramakrishnan V.V., Brooks M.S., Budge S.M., and Dave D. (2013). Fish processing wastes as a potential source of proteins, amino acids and oils: A critical review. *J. Microb. Biochem. Technol.*, 5(4):107-129.
- Gildberg A. (2001). Utilization of male arctic capelin and Atlantic cod intestines for fish sauce production-Evaluation of fermentation conditions. *Bioresource Technology*, 76(2): 119–123.
- Haard N.F. (1992). Technological aspects of extending prime quality of seafood : A review. *Journal of Aquatic Food Product Technology*, 1(3-4): 9-27.
- Hamilton R.J. (1994). The chemistry of rancidity in foods. In: *Rancidity in foods*. Allen J. C. and Hamilton R.J. (eds.). Blackie Academic and Professional, Glasgow.
- Kelleher S.D. (2001). Characteristics and storage stability of Atlantic Hagfish. *Journal of Aquatic food product Technology*, 10(4):101-118.
- Kim S.K.(2014). *Seafood processing by-products: Trends and applications*. Springer-Verlag New York, Springer Science+Business Media, New York.
- Kristinsson H.G., and Rasco B.A. (2000). Biochemical and functional properties of Atlantic salmon (*Salmo salar*) muscle proteins hydrolyzed with various alkaline proteases. *J. Agric. Food Chem.*, 48(3): 657–666 .
- Kusharto C.M., Srimati M., Tanzihah I., and Suseno S.H. (2015). The effect of addition vitamin E on Catfish oil stability. *Journal of Fishery Products Processing Indonesia*, 18(3): 321-328
- Maroon J.C., and Bost J.W. (2006). Omega-3 fatty acids (fish oil) as an anti-inflammatory: An alternative to nonsteroidal anti-inflammatory drugs for discogenic pain. *Surgical Neurology*, 65(4): 326-331.
- Martin R.E., Gray R.J. H., and Pierson M.D. (1978). Quality assessment of fresh fish and the role of the naturally occurring microflora. *Food Technology*, 32(5): 188-193.

- Nowak D., and Lewicki P.P. (2004). Infrared drying of apple slices. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 5(3): 353-360.
- Pak C.S. (2005). *Stability and quality of fish oil during typical domestic application*. Final Project, Fisheries Training Programme, The United Nations University, Reykjavik, Iceland .
- Pan Z., and Atungulu G.G. (2011). *Infrared heating for food and agricultural processing*. CRC Press, USA.
- Pawar S.B., and Pratape V.M. (2015). Fundamentals of infrared heating and its application in drying of food materials: A review. *Journal of Food Process Engineering*, 40(1): 1-15.
- Riadh M.H., Binti Ahmad S.A., Marhaban M.H., and Soh A.C. (2015). Infrared heating in food drying: An overview. *Drying Technology*, 33(3): 322–335.
- Rossell J.B. (1994). Measurement of rancidity. In: *Rancidity in foods*. Allen, J.C. and Hamilton R. J. (eds.), Blackie Academic and Professional, Glasgow.
- Rustad T. (2003). Utilization of marine by products. *Electron. J. Environ. Agric. Food Chem.*, 2(4): 458–463.
- Sakai N., and Hanzawa T. (1994). Infrared heating for food and agricultural processing. *Trends in Food Science and Technology*, 5: 357–362.
- Schenker S., Heinemann C., Huber M., Pompizzi R., Perren R., and Escher R. (2002). Impact of roasting conditions on the formation of aroma compounds in coffee beans, *Journal of Food Science*, 67(1): 60 - 66.
- Skjöldebrand C. (2001). Infrared heating. In: *Thermal technologies in food processing*. Richardson, P. (ed.), Cambridge, England: Woodhead Publishing Limited. pp:493–525.
- Suseno S.H., Jacob A.M., and Emawatii S.(2017). Effect of various storage temperature on stability of refined Sardine (*Sardinell sp.*) oil capsule. *World Journal of Fish and Marine Sciences*, 9(1): 1-8.
- Ukekpe U., Gashua I.B., and Okoye U.J. (2014). Evaluation of rancidity rate of oil in selected fish species harvested from Hadejia- Nguru wetlands Nigeria. *Int. J. Curr. Microbiol. App .Sci.*, 3(11): 122-128 .
- Weaver B.J., and Holub B.J. (1988). Health effects and metabolism of dietary eicosapentaenoic acid. *Prog. Food Nutr. Sci.*, 12(2): 111–150.